

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C23C 18/28, H05K 3/24, C23C 18/31</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/55935</b>
		<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b>	4. November 1999 (04.11.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE99/01176		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. April 1999 (15.04.99)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 18 910.9      23. April 1998 (23.04.98)      DE		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Erasmusstrasse 20, D-10553 Berlin (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MAHLKOW, Hartmut [DE/DE]; Handjerystrasse 85, D-12159 Berlin (DE). BACKUS, Petra [DE/DE]; Regensburger Strasse 12A, D-10777 Berlin (DE).			
<b>(74) Anwalt:</b> EIFFERT, BRESSEL UND KOLLEGEN; Radickestrasse 48, D-12489 Berlin (DE).			
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR COATING SURFACES OF COPPER OR OF A COPPER ALLOY WITH A TIN OR TIN ALLOY LAYER			
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUM ÜBERZIEHEN VON OBERFLÄCHEN AUF KUPFER ODER EINER KUPFERLEGIERUNG MIT EINER ZINN- ODER ZINNLEGIERUNGSSCHICHT			
<b>(57) Abstract</b> <p>Sufficiently good soldering results can not be obtained using known methods for tinning copper surfaces. In particular, the surfaces remain incapable of being soldered after thermal treatment. To eliminate this problem, a method is used for coating surfaces of copper or of a copper alloy with a layer made of tin or of a tin alloy. Said method comprises the essential following steps: a) treating the surfaces with a solution containing at least one noble metal compound in order to deposit noble metal; b) treating the surfaces which are coated with noble metal according to step a) with a solution containing at least one tin compound, at least one acid and at least one complexing agent for copper from the group comprised of thiourea and the derivatives thereof in order to form the tin or tin alloy layer.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Mit bekannten Verfahren zum Verzinnen von Kupferoberflächen werden keine ausreichend guten Lötsergebnisse erhalten. Insbesondere bleiben die Oberflächen nach thermischer Behandlung nicht lötfähig. Zur Beseitigung dieses Problems wird ein Verfahren zum Überziehen von Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung mit einer Schicht aus Zinn oder einer Zinnlegierung eingesetzt, das folgende wesentliche Verfahrensschritte aufweist: a) Behandeln der Oberflächen mit einer Lösung, enthaltend mindestens eine Edelmetallverbindung, um Edelmetall abzuscheiden; b) Behandeln der gemäß Schritt a) mit Edelmetall beschichteten Oberflächen mit einer Lösung, enthaltend mindestens eine Zinnverbindung, mindestens eine Säure und mindestens einen Komplexbildner für Kupfer aus der Gruppe, bestehend aus Thioharnstoff und dessen Derivaten, um die Zinn- oder Zinnlegierungsschicht zu bilden.</p>			

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## **Verfahren zum Überziehen von Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung mit einer Zinn- oder Zinnlegierungsschicht**

Beschreibung:

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Überziehen von Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung, beispielsweise auf Messing, mit einer Zinn- oder Zinnlegierungsschicht, ferner eine Schichtkombination unter Einschluß einer Zinn- oder Zinnlegierungsschicht sowie Anwendungen des Verfahrens zur Herstellung von auch nach thermischer Behandlung lötfähigen Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung und zur Herstellung von Schichten zum Schutz von derartigen Oberflächen gegen Korrosion. Außerdem betrifft die Erfindung auch eine Badlösung zum stromlosen Abscheiden einer Zinnschicht oder einer Zinnlegierungsschicht.

15

Für die Oberflächenbehandlung von Werkstücken auf Kupfer oder Kupferlegierungen mit dem Ziel, korrosionsfeste Oberflächen zu schaffen, werden bereits seit langem Zinnschichten in stromlosen Verfahren aufgebracht, indem sich das Grundmetall zugunsten der abgeschiedenen Zinnionen auflöst. Die Zinnschichten können grundsätzlich auch auf anderen Metallen, wie Eisen, abgeschieden werden. Um eine ausreichend dicke Schicht bilden zu können, muß das Werkstück hierbei zwei bis drei Stunden lang bei 90 bis 100°C behandelt werden.

25

Beispielsweise wird in US 2.891.871 A ein Verfahren zum direkten Beschichten von Werkstücken auf Kupfer oder einer Kupferlegierung beschrieben, bei dem eine Zinnschicht auf dem Werkstück durch Eintauchen in eine Lösung aus einem Zinnsalz, einer Carbonsäure und Thioharnstoff oder einem Derivat von Thioharnstoff durch Ladungsaustausch gebildet wird.

30

In US 2.282.511 A wird ein Verfahren zur Beschichtung von Kupferoberflächen beschrieben, bei dem eine Lösung eingesetzt wird, die Zinn-II-Ionen enthaltende Verbindungen, gelöstes Thiocarbamid und eine kleine Menge eines Alkalimetallcarbonats enthält. Auch mit dieser Lösung kann auf den Kupferoberflächen eine Zinnschicht direkt gebildet werden. Beispielsweise können derartige Lösungen zur stromlosen Abscheidung von Zinn auf den Innenflächen von Kupferrohren eingesetzt werden, um die Auflösung von Kupfer zu vermeiden.

Auch in US 2.369.620 A ist ein stromloses Verzinnungsverfahren für die Beschichtung von Kupferoberflächen beschrieben. Die in diesem Dokument beschriebene wäßrige Beschichtungslösung ist sauer und enthält neben einem Zinn-II-salz, vorzugsweise  $\text{SnCl}_2$ , zusätzlich Thioharnstoff.

Gemäß DE-AS 1 521 490 enthält ein wäßriges Tauchbad zur Abscheidung von Zinn außerdem unterphosphorige Säure oder deren Alkalisalze, um die Stabilität der Abscheidelösung zu verbessern und um reinere, hellere, dichtere und gegen Ätzmittel widerstandsfähigere Zinnschichten zu erhalten als mit den bis dahin bekannten Abscheidelösungen. Es ist ferner angegeben, daß die Abscheidelösung auch eine organische Säure, wie beispielsweise Essigsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Maleinsäure und ähnliche aliphatische Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, enthalten kann. Auch in dieser Lösung ist Thioharnstoff und außerdem ein Netzmittel enthalten. Mit diesem Bad konnten Schichten mit einer Dicke von wenigen  $\mu\text{m}$  abgeschieden werden.

In DE 30 11 697 A1 ist ein saures chemisches Verzinnungsbad, beispielsweise zum Beschichten von Kupferoberflächen, beschrieben, das eine Quelle für Zinn-II-ionen, Thioharnstoff und als weiteren Bestandteil einen Inhibitor enthält, wobei als Inhibitor vorzugsweise eine organische Sulfonsäure eingesetzt wird. Der pH-Wert der Lösung wird unter 1 gehalten. Außerdem enthält diese Lösung ebenfalls ein Hypophosphit.

Zur Anwendung bei der Leiterplattenherstellung ist in US 4.657.632 A ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Teil der Kupferflächen auf dem Basismaterial

durch Ätzen entfernt wird, indem ein Ätzresist auf die nicht zu entfernenden Bereiche der Kupferflächen aufgetragen wird und die zu entfernenden Teile der Kupferoberflächen freigelassen bleiben. Die Ätzresistschicht wird durch außenstromloses Abscheiden einer Zinnschicht auf den Kupferschichten gebildet. Die hierfür verwendete Abscheidelösung enthält neben dem Zinn-II-salz und Thioharnstoff oder einem Thioharnstoffderivat zusätzlich Harnstoff oder ein Derivat von Harnstoff. Weiterhin kann die Lösung auch ein Chelatisierungsmittel, beispielsweise Amino- und Hydroxycarbonsäuren, ein Reduktionsmittel, beispielsweise ein Aldehyd, und eine Säure enthalten. Zusätzlich kann in der Lösung ein Netzmittel enthalten sein.

In EP 0 503 389 A2 ist ein Verfahren zum stromlosen Beschichten von Werkstücken mit Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung mit Zinn oder einer Zinn/Blei-Legierung beschrieben. Das saure Beschichtungsbad enthält zusätzlich zu den Metallsalzen ein Reduktionsmittel, wie Hypophosphit oder dessen Säure, und einen Komplexbildner, beispielsweise organische Carbonsäuren oder Thioharnstoff bzw. dessen Derivate.

In EP 0 521 738 A2 ist eine Lösung zum stromlosen Beschichten mit Zinn oder mit einer Zinn/Blei-Legierung von vorzugsweise auf Leiterplatten enthaltenen Kupferflächen beschrieben, die neben Zinnsalzen, Thioharnstoff, einer Säure und einem Reduktionsmittel, wie Hypophosphit, zusätzlich ein oder mehrere nichtionische Netzmittel, vorzugsweise ein Polyoxyalkylether, beispielsweise Polyoxynonylphenylether, enthält.

In DE 40 01 876 A1 ist eine Zusammensetzung für ein Bad zum stromlosen Beschichten mit Zinn oder mit einer Zinn/Blei-Legierung beschrieben, die Alkan- oder Alkanolsulfonsäuren sowie deren Zinn- und Bleisalze und ferner Thioharnstoff und Thioharnstoffderivate sowie Mono-, Di-, Tricarbonsäuren oder deren Salze als Chelatisierungsmittel für Zinn und Blei enthält. Die Zusammensetzung dient zum Beschichten von Kupfer oder Kupferlegierungen. In der Zusammensetzung können unter anderem auch nichtionische Netzmittel, beispielsweise Polyoxyalkylenalkoholether, enthalten sein.

Für der Herstellung von Leiterplatten wurde auch immer wieder der Einsatz von Zinnschichten als lötbare Schicht getestet. Die nach dem Strukturieren der Kupferlagen erhaltenen Leiterzüge müssen zum Montieren von Bauelementen lötbar sein, wobei die Anforderung besteht, daß die freiliegenden Metalloberflächen auch nach längerer Lagerzeit von mehreren Tagen bis Wochen eine gute Benetzbarkeit mit dem Lot, meist Zinn/Blei-Lot, aufweisen müssen.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Benetzbarkeit der Zinnschichten beim Löten meist wesentlich schlechter ist als bei Verwendung von Zinn/Blei-Legierungen. Durch Lagerung von Leiterplatten mit Leiterzügen, die mit Zinnschichten überzogen sind, stellte sich heraus, daß große Bereiche der Leiterplatte nach deren Lagerung nicht benetzt werden konnten, während andere Bereiche keine derartigen Probleme bereiteten. Die stromlose Abscheidung von Zinn/Blei-Schichten ist jedoch aufwendig, so daß der Einsatz von reinen Zinnschichten als Löthilfe vorteilhaft erscheint.

Es wurde beispielsweise versucht, dieses Phänomen durch Aufbringen von temporär aufgebrachten organischen Schutzlacken zu vermeiden. Dieser Schutzüberzug soll sich innerhalb der ersten Minuten im Zinn/Blei-Lot auflösen. Derartige Lacke sind jedoch teuer. Sie verursachen zudem Probleme bei der Verarbeitung, da sie beim Löten in das Lotbad gelangen und dieses verunreinigen. Darüber hinaus weisen Zinnschichten auf mit einem temporären Schutzlack versehenen Leiterplatten nachteilige Eigenschaften auf. Außerdem hat sich herausgestellt, daß mit den bekannten Verfahren keine ausreichend hochwertigen Schichtoberflächen aus Zinn oder einer Zinnlegierung erhalten werden konnten, so daß bei nachfolgenden Bearbeitungsschritten für die Leiterplatten Probleme auftraten.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und insbesondere ein Verfahren und eine Badlösung zu finden, mit dem es möglich ist, Zinn- und gegebenenfalls auch Zinnlegierungsschichten auf Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung zu bilden, die auch nach längerer Lagerzeit mit flüssigem Zinn/Blei-Lot leicht benetzbar sind.

Gelöst wird dieses Problem durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 8, 9, 12 und 13.

5 Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Es hat sich gezeigt, daß für die mangelhafte Lötbarkeit von Zinnschichten auf Leiterplatten, die mehrere Tage bis Wochen gelagert wurden, die Bildung einer intermetallischen Phase verantwortlich ist. Durch die Lagerung bildet sich an  
10 der Phasengrenzfläche zwischen der Kupferunterlage und der Zinnschicht eine Kupfer/Zinn-Legierung, die umso dicker ist, je länger die Leiterplatte gelagert wird und je höher die Temperatur bei der Lagerung ist. Diese intermetallischen Phasen bilden sich sehr rasch. Die Lötbarkeit sinkt rapide, wenn die gesamte Zinnschicht, die beispielsweise eine Dicke von 0,7 µm aufweist, in die intermetallische Phase umgewandelt wird.  
15

Wird die stromlose Abscheidung von Zinn in den ersten Sekunden des Abscheidungsprozesses genau beobachtet, so kann festgestellt werden, daß "Zustände", die bereits vor der Verzinnung auf der Kupferoberfläche sichtbar waren, von der Zinnschicht "eingefroren" werden. An bestimmten morphologischen Strukturen,  
20 die sich an der Kupferoberfläche befinden, wird die Zinn- bzw. Zinnlegierungsschicht schneller abgeschieden als an Stellen auf den Kupferoberflächen, an der sich diese Strukturen nicht befinden. Beispielsweise bilden sich an Spülwasserlinien oder oxidierten Partien der Kupferoberflächen Strukturen aus, die sich von benachbarten Bereichen zumindest optisch unterscheiden. Wird die  
25 Leiterplatte nach dem Verzinnen derartiger Stellen getempert, so bilden sich an diesen Stellen sehr schnell intermetallische Phasen. Diese werden an Luft leichter oxidiert als reine Zinnschichten oder Kupferoberflächen. Bei der Oxidation verlieren diese intermetallischen Phasen die Fähigkeit zur Benetzung mit flüssigem Lot.  
30

Die vorstehend beschriebenen Probleme wurden durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst, das die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte aufweist:

- 5 a. Die Kupfer- oder Kupferlegierungsoberflächen werden mit einer Lösung behandelt, die mindestens eine Edelmetallverbindung enthält, um in einem ersten Schritt Edelmetall abzuscheiden. Dessen Dicke kann außerordentlich gering sein. Es reicht beispielsweise aus, eine Edelmetall-
- 10 schicht zu bilden, die mit dem bloßen Auge nicht sichtbar ist. Allein die Lösung der vorstehend benannten Probleme bei Durchführung dieses ersten Verfahrensschrittes und eine nachfolgende Verzinnung zeigt an, daß die Edelmetallbehandlung zur Bildung einer Edelmetallschicht auf den Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung führt.
- 15 b. Die gemäß Schritt a. mit Edelmetall beschichteten Oberflächen werden anschließend mit einer Lösung behandelt, die mindestens eine Zinnverbindung und gegebenenfalls mindestens eine Verbindung eines weiteren abzuscheidenden Metalls, mindestens eine Säure und mindestens einen Komplexbildner für Kupfer aus der Gruppe, bestehend aus Thioharnstoff und dessen Derivaten, enthält. Bei dieser Behandlung bildet sich die Zinn- bzw. Zinnlegierungsschicht.

- Die erfindungsgemäße Badlösung zum stromlosen Abscheiden einer Zinnschicht oder einer Zinnlegierungsschicht ist dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 20 a. mindestens eine Zinnverbindung und gegebenenfalls mindestens eine Verbindung eines weiteren abzuscheidenden Metalls,
- b. mindestens eine Säure,
- c. mindestens einen Komplexbildner für Kupfer aus der Gruppe, bestehend aus Thioharnstoff und dessen Derivaten und
- 25 d. gegebenenfalls mindestens ein Netzmittel enthält.

Ebenso wie die Zinn- bzw. Zinnlegierungsschicht wird die Edelmetallschicht durch Ladungsaustausch gebildet, durch den gleichzeitig mit der Metallabscheidung Kupferionen in Lösung gehen. Es wird angenommen, daß die gebildete Edelmetallbeschichtung die weitere Oxidation von Kupfer und die Bildung der intermetallischen Phase zwischen Kupfer und Zinn behindert. Dadurch wird wahrscheinlich die weitere Oxidation der Zinnschicht unterdrückt, so daß die Benetzbarkeit der Oberflächen mit Lot auch nach längerer Wärmebehandlung erhalten bleibt.

30



Beim Lötvorgang selbst werden die Zinn- und die Edelmetallschicht durch das flüssige Lot äußerst schnell aufgelöst. Dieser Prozeß schreitet sehr schnell voran, so daß genügend Zeit bleibt, zwischen dem flüssigen Zinn/Blei-Lot und dem Kupfer die für den Lötvorgang typische und gewünschte intermetallische Zinn/Kupfer-Phase auszubilden.

Es werden vorzugsweise folgende Verfahrensschritte durchgeführt:

1. Die Kupfer- oder Kupferlegierungsoberflächen werden gereinigt oder angeätzt.
2. Die behandelten Oberflächen werden gründlich gespült.
3. Anschließend wird Edelmetall zementativ abgeschieden.
4. Danach werden die Werkstücke mit einer wäßrigen Säurelösung in Kontakt gebracht.
5. Im Anschluß daran wird Zinn stromlos abgeschieden, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 60°C; die Behandlungszeit beträgt vorzugsweise etwa 4 Minuten bis etwa 30 Minuten.

Zur Reinigung der Kupfer- bzw. Kupferlegierungsoberflächen werden übliche Reinigungs- und Ätzlösungen eingesetzt, beispielsweise Netzmittel enthaltende Lösungen, die außerdem beispielsweise Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure enthalten können.

In dem zur Edelmetallabscheidung verwendeten Bad werden eine oder mehrere Edelmetallverbindungen aus der Gruppe, bestehend aus Silber, Gold, Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium, verwendet. Die Konzentration der Edelmetalle in der Lösung beträgt vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 2000 ppm (Gewichtsteile Edelmetall pro 1 Million Gewichtsteile Lösung), vorzugsweise etwa 1 bis etwa 100 ppm.

Die Leiterplatten werden in dem Edelmetallbad nur kurz behandelt, beispielsweise innerhalb eines Zeitraums von etwa 60 Sekunden bis etwa 120 Sekunden. Selbstverständlich können auch längere Behandlungszeiten gewählt werden.

Die Behandlungstemperatur beim Abscheiden von Edelmetall beträgt vorzugsweise etwa 20 bis etwa 30°C.

5 Nach dem Abscheiden von Edelmetall werden die Platten mit einer Säurelösung in Kontakt gebracht. Als Säure kann vorzugsweise eine im Verzinnungsbad enthaltene Säure eingesetzt werden. Selbstverständlich kann auch eine andere Säure verwendet werden. Bei dieser Behandlung werden die Kupfer- bzw. Kupferlegierungsoberflächen für die Verzinnung vorbereitet; gleichzeitig bildet die  
10 Säure einen Schutz für das nachfolgende Zinnbad vor Verdünnung.

Das stromlose Zinnbad muß eine möglichst hohe Stabilität gegen Zersetzung aufweisen. Insbesondere besteht bei bekannten Bädern die Tendenz, daß sich innerhalb kurzer Zeit (innerhalb von Tagen) Ausfällungen bilden.

15 Als in dem Zinnbad enthaltene Säuren werden vorzugsweise Mineralsäuren, organische Säuren und Sulfonsäuren ausgewählt.

Das Verzinnungsbad wird bei einer Temperatur von etwa 50 bis etwa 70°C betrieben. Unter diesen Bedingungen können festhaftende und gleichmäßig helle  
20 Zinnschichten mit einer Dicke von etwa 0,6 bis etwa 1,4 µm auf Kupfer bzw. einer Kupferlegierung abgeschieden werden.

Als Zinnlegierung kann beispielsweise eine Zinn/Blei-Legierung abgeschieden werden. Das Abscheidebad enthält in diesem Falle zusätzlich ein Blei-II-salz,  
25 beispielsweise  $\text{PbCl}_2$  oder  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ .

Zur Durchführung des Prozesses werden die Leiterplatten in der üblichen Verfahrensweise nacheinander in Behälter eingetaucht, in denen die einzelnen Behandlungslösungen enthalten sind. Da die Behandlungszeiten außerordentlich  
30 kurz sind, können die Leiterplatten auch in einer Durchlaufanlage behandelt werden, durch die die Platten in horizontaler oder vertikaler Ausrichtung und horizontaler Transportrichtung hindurchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders gut zur Herstellung von auch nach thermischer Behandlung lötfähigen Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung sowie zur Herstellung von Schichten zum Schutz von Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung gegen Korrosion. Das Verfahren kann auch zur Bildung der erfindungsgemäßen Schichtkombination auf anderen Werkstücken als Leiterplatten dienen, beispielsweise zur Beschichtung von Rohren gegen Korrosion.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

Eine mit Kupferstrukturen und insbesondere mit Anschlußplätzen für elektrische Bauelemente versehene Verdrahtungsplatte wurde nach dem Reinigen und Anätzen des Kupfers mit einer wäßrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat in einer Silberkomplexlösung, die 50 ppm Silber enthielt, 1 Minute lang bei Raumtemperatur behandelt. Nachdem die Platte mit Wasser gespült und nachfolgend mit einer Lösung von 2 Gew.-% Säure in Wasser behandelt worden war, wurde sie in einem stromlosen Verzinnungsbad 15 Minuten lang bei 60°C verzinkt. Das Verzinnungsbad hatte folgende Zusammensetzung:

	Zinn-II-fluoroborat	15 g Zinn
	Fluoroborsäure	100 ml
25	Thioharnstoff	100 g
	Na-Laurylsulfat	2 mg
	Auffüllen mit Wasser auf 1 l	

Die nach der Behandlung mit dem Bad erhaltene Zinnschicht war hell metallisch und wies eine Dicke von 1,05 µm auf. Die Platte wurde danach acht Stunden lang bei 155°C an Luft getempert und anschließend einem Wellenlötverfahren unterworfen. Als Fluxmittel wurde ein feststoffarmes (2 %) no-clean-Fluxmittel (Produkt Kester® der Firma Litton-Kester, USA) verwendet.

Das Löttergebnis auf den Anschlußplätzen war exzellent, da das Benetzungsverhalten auf den verzinnnten Kupferflächen einwandfrei war. Der Durchstieg des Lotes in die in der Platte enthaltenen Bohrlöcher war zu 80 bis 90 % einwandfrei (die Leiterplatte war nicht mit Bauelementen bestückt).

#### Beispiel 2:

10 Eine wie in Beispiel 1 vorbehandelte Leiterplatte wurde in einer Platinlösung, die 15 ppm Platin enthielt, 1 Minute lang bei Raumtemperatur mit Platin beschichtet und danach wie in Beispiel 1 weiter behandelt.

15 Die erhaltene helle Zinnschicht wies nach einer 30 minütigen Tauchzeit im Verzinnungsbad bei 55°C eine Dicke von 1 µm auf.

Anschließend wurde die Platte vier Stunden lang bei 155°C getempert und analog zu Beispiel 1 einem Lötttest unterworfen. Es zeigten sich weder Fehler bei der Benetzung mit dem flüssigen Lot noch Probleme beim Lotdurchstieg in den Bohrungen; dieser war 100%ig.

#### Beispiel 3:

25 Eine wie im Beispiel 1 vorbehandelte Leiterplatte wurde in einer Rutheniumlösung, die 50 ppm Ruthenium enthielt, 2 Minuten lang behandelt. Die Kupferschichten, die mit der äußerst dünnen Rutheniumschicht belegt waren, wurden in einem chemischen Zinnbad der Zusammensetzung:

11

	Zinn(II)-chlorid	5 g
	N-Methylthioharnstoff	55 g
	Schwefelsäure konz.	20g
	Isopropylalkohol	500 ml
5	Wasser	500 ml

bei 50°C verzinkt.

Die Zinnschicht wurde einem Lötttest (Solder-Spread-Test) unterworfen. Die  
10 Lötbarkeit war mit 9° Randwinkel hervorragend.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Überziehen von Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung mit einer Zinn- oder Zinnlegierungsschicht mit folgenden wesentlichen  
5 Verfahrensschritten:
- a. Behandeln der Oberflächen mit einer Lösung, enthaltend mindestens eine Edelmetallverbindung, um das Edelmetall abzuscheiden;
  - 10 b. Behandeln der gemäß Schritt a. mit dem Edelmetall beschichteten Oberflächen mit einer Lösung, enthaltend mindestens eine Zinnverbindung, mindestens eine Säure und mindestens einen Komplexbildner für Kupfer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Thioharnstoff und dessen Derivaten, um die Zinn- oder Zinnlegierungsschicht zu bilden.  
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen des Edelmetalls, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Silber, Gold, Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium verwendet werden.  
20
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zum Abscheiden des Edelmetalls zusätzlich mindestens eine Verbindung eines weiteren abzuscheidenden Metalls enthält.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Edelmetalls in der Lösung gemäß Schritt a. auf 0,1 bis 2000 ppm (Gewicht/Gewicht), vorzugsweise auf 1 bis 100 ppm (Gewicht/Gewicht), eingestellt wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zum Abscheiden des Edelmetalls zusätzlich zu den Edelmetallverbindungen mindestens ein Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel, enthält.
- 5
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Lösung zur Bildung der Zinn- oder Zinnlegierungsschicht Säuren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mineralsäuren, organischen Säuren und Sulfonsäuren, ausgewählt werden.
- 10
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung zum Abscheiden der Zinn- oder Zinnlegierungsschicht zusätzlich ein Netzmittel zugegeben wird.
- 15
8. Schichtkombination auf einer Oberfläche auf Kupfer oder einer Kupferlegierung, bestehend aus einer an der Oberfläche anliegenden Edelmetallschicht und einer darauf aufgetragenen Zinn- oder Zinnlegierungsschicht.
- 20
9. Badlösung zum stromlosen Abscheiden einer Zinn- oder einer Zinnlegierungsschicht, enthaltend
- a. mindestens eine Zinnverbindung
  - b. mindestens eine Säure und
  - c. mindestens einen Komplexbildner für Kupfer, ausgewählt aus der
- 25
- Gruppe, bestehend aus Thioharnstoff und dessen Derivaten.
10. Badlösung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich mindestens eine Verbindung eines weiteren abzuscheidenden Metalls enthält.
- 30
11. Badlösung nach einem der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich mindestens ein Netzmittel enthält.

12. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von auch nach thermischer Behandlung lötfähigen Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung.
- 5      13. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Schichten zum Schutz von Oberflächen auf Kupfer oder einer Kupferlegierung gegen Korrosion.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 99/01176

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C23C18/28 H05K3/24 C23C18/31

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C H05K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	US 4 816 070 A (RELIS JOSEPH ET AL) 28 March 1989 (1989-03-28)	9-11
Y	claims 1-8; examples 1-3 ---	1
X	DE 30 11 697 A (SHIPLEY CO) 1 October 1981 (1981-10-01) claims 1-11 ---	9-11
Y	EP 0 346 888 A (NIPPON MINING CO) 20 December 1989 (1989-12-20) examples 1-3 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents

- \*A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E earlier document but published on or after the international filing date
- \*L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- &\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 1999

Date of mailing of the international search report

18/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epon  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Anna, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/DE 99/01176

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4816070 A	28-03-1989	US 4715894 A EP 0216531 A US 4882202 A US 4657632 A	29-12-1987 01-04-1987 21-11-1989 14-04-1987
DE 3011697 A	01-10-1981	NONE	
EP 0346888 A	20-12-1989	JP 1316951 A JP 2004978 A JP 2004984 A DE 68913818 D US 4959278 A	21-12-1989 09-01-1990 09-01-1990 21-04-1994 25-09-1990

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01176

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C23C18/28 H05K3/24 C23C18/31

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der PK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C23C H05K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 816 070 A (RELIS JOSEPH ET AL) 28. März 1989 (1989-03-28)	9-11
Y	Ansprüche 1-8; Beispiele 1-3 ---	1
X	DE 30 11 697 A (SHIPLEY CO) 1. Oktober 1981 (1981-10-01) Ansprüche 1-11 ---	9-11
Y	EP 0 346 888 A (NIPPON MINING CO) 20. Dezember 1989 (1989-12-20) Beispiele 1-3 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/10/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040 Tx: 31 651 epo n  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Anna, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 99/01176

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4816070 A	28-03-1989	US 4715894 A	29-12-1987
		EP 0216531 A	01-04-1987
		US 4882202 A	21-11-1989
		US 4657632 A	14-04-1987
DE 3011697 A	01-10-1981	KEINE	
EP 0346888 A	20-12-1989	JP 1316951 A	21-12-1989
		JP 2004978 A	09-01-1990
		JP 2004984 A	09-01-1990
		DE 68913818 D	21-04-1994
		US 4959278 A	25-09-1990